

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281779

(P2000-281779A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 G 65/44

65/46

識別記号

F I

C 0 8 G 65/44

65/46

テ-マ-ト\*(参考)

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-86209

(22) 出願日

平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 藤井 弘也

三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三

菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

(72) 発明者 小川 昌美

三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三

菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

(72) 発明者 石川 雅彦

三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三

菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低粘度ポリフェニレンエーテルの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 微粉の少ない低粘度ポリフェニレンエーテルの製造方法を提供する。

【解決手段】 (a) 芳香族化合物溶媒、銅化合物及びアミン類の存在下で、フェノール化合物を酸化重合させてポリフェニレンエーテルを合成する工程、 (b)

(a) で得られる溶液に、非溶媒のメタノールを加えてポリフェニレンエーテル粒子を析出させる工程、 (c)

(b) で得られるスラリーを固液分離し、さらにポリフェニレンエーテルの粒子をメタノールで洗浄する工程、

(d) (c) で得られる濾液に、アルカリ類を加え、芳香族化合物とメタノール-水とを液々分離する工程、

(e) (c) で得られるスラリーを連続的に窒素気流下で乾燥し、ポリフェニレンエーテル粉末を得る工程、と

(f) (d) で得られるメタノール、水及びアミン類を蒸留分離し、メタノールを主成分とする留出液を (b) 及び (c) 工程にリサイクルさせる工程の全6工程からなる低粘度ポリフェニレンエーテルの製造方法。

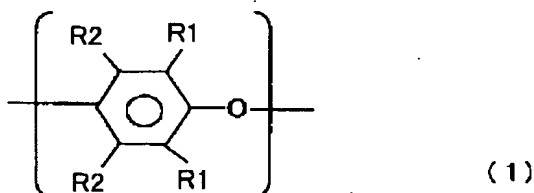
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 芳香族化合物溶媒、銅化合物及びアミン類の存在下で、一種あるいは二種以上のフェノール化合物を酸化重合させて固有粘度0.38以下のポリフェニレンエーテルを合成する工程、(b) (a) で得られるポリフェニレンエーテルの芳香族化合物溶液に、非溶媒のメタノールを加えてポリフェニレンエーテル粒子を析出させる工程、(c) (b) で得られるポリフェニレンエーテルのスラリーを固液分離し、さらにポリフェニレンエーテルの粒子をメタノールで洗浄する工程、(d) (c) で得られる、芳香族化合物、重合反応副生物、アミン類及びメタノールを含む濾液に、水と濾液に対して0.1~0.18wt%のアルカリ類を加え、水相にメタノールを抽出させて、芳香族化合物とメタノール水を液々分離する工程、(e) (c) で得られるポリフェニレンエーテルスラリーを連続的に窒素気流下で乾燥し、ポリフェニレンエーテル粉末を得る工程、と(f) (d) で得られるメタノール、水、及びアミン類を蒸留分離し、メタノールを主成分とする留出液を(b)及び(c)工程にリサイクルさせる工程の全6工程からなることを特徴とする低粘度ポリフェニレンエーテルの製造方法。

【請求項2】 (a) 工程の芳香族化合物溶媒が、キシレン及び/またはトルエンを50%以上含む溶剤である請求項1に記載の低粘度ポリフェニレンエーテルの製造方法。

【請求項3】 (a) 工程のポリフェニレンエーテルが、一般式(1)の繰り返し単位で表される構造からなる請求項1に記載の低粘度ポリフェニレンエーテルの製造方法。

## 【化1】



(式中、R1は、第一級もしくは第二級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基、ハロゲン原子、ハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基もしくはハロ炭化水素オキシ基を表し、R2は、水素原子、第一級もしくは第二級アルキル基、ハロゲン原子、ハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基もしくはハロ炭化水素オキシ基を表す。)

【請求項4】 (e) 工程で得られるポリフェニレンエーテルの粒子が、140メッシュ以下の微粉量が60wt%以下である請求項1に記載の低粘度ポリフェニレンエーテルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固有粘度0.38

以下の溶融流動特性に優れた低粘度ポリフェニレンエーテルの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンエーテルは、優れた機械特性、耐熱特性、電気特性などを有するエンジニアリングプラスチックであるが、溶融時の流動特性が悪く、成形加工性に問題があり通常はポリスチレンに代表される他の樹脂との組成物として利用される。しかしながら、ポリフェニレンエーテルの優れた特性を生かすためには、ポリフェニレンエーテルの組成比を大きくする必要があり、昨今の高い製品性能要求のもとでは、ポリフェニレンエーテルそのものの溶融時の流動性を改良することが必要となっている。この問題に対し、重合反応時の分子量分布を調節する方法(特開平6-212072)が示されているが、分子量分布をコントロールすることは現実には大幅なプロセスの変更が伴うこととなる。

【0003】 また、組成物の押出混合製造時に、粘度の低いポリフェニレンエーテルを同時に添加する方法(特開平4-342761)が示されているが、流動性を確保するためには、少なくとも固有粘度0.38以下のポリフェニレンエーテルを製造しなければならない。この際に、重合反応後のポリフェニレンエーテルの芳香族化合物溶液に、メタノールを加えてポリフェニレンエーテル粒子を析出させる工程で、大量の微粉が発生し、固液分離工程に支障をきたすとともに、得られた製品の混合には特殊な押出機を用いなければならない。また、ポリフェニレンエーテルのスラリーを固液分離したのち、その濾液を芳香族化合物とメタノール水を液々分離する際に分離不良が発生し、蒸留回収工程を経てメタノールを含む留出液を沈殿化工程で再利用することが難しいのが現状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリフェニレンエーテルスラリーの固液分離後の濾液を効率よく芳香族沈殿化に再利用すると同時に、微粉の生成を押さえる技術を見だし、効率よく固有粘度0.38以下の低粘度ポリフェニレンエーテルを製造することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討の結果、固有粘度0.38以下のポリフェニレンエーテル(PPE)を製造する場合は副生物の生成が多くこれが濾液の水抽出において芳香族化合物とメタノール水を液々分離を不良とすること、その結果芳香族化合物がメタノール水へ多量に同伴され、メタノールとともに精製時の留出液としてポリマー沈殿化にリサイクルされ微粉の生成を多くしていることを見いだした。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明は、(a) 芳香族化合物溶媒、銅化合物及びアミン類の存在下で、一種あるいは二

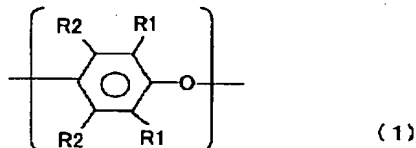
種以上のフェノール化合物を酸化重合させて固有粘度0.38以下の低粘度ポリフェニレンエーテルを合成する工程、(b) (a) で得られるポリフェニレンエーテルの芳香族化合物の芳香族化合物溶液に、メタノールを加えてポリフェニレンエーテル粒子を析出させる工程、(c) (b) で得られるポリフェニレンエーテルのスラリーを固液分離し、さらにポリフェニレンエーテルの粒子をメタノールで洗浄する工程、(d) (c) で得られる、芳香族化合物、重合反応副生物、アミン類及びメタノールを含む濾液に、水と濾液に対して0.1~1.8wt%のアルカリ類を加え、芳香族化合物とメタノール水を液々分離する工程、(e) (c) で得られるポリフェニレンエーテルスラリーを連続的に窒素気流下で乾燥し、ポリフェニレンエーテル粉末を得る工程、と

(f) (d) で得られるメタノール、水及びアミン類を蒸留分離し、メタノールを主成分とする留出液を(b)及び(c)工程にリサイクルさせる工程の全6工程からなる低粘度ポリフェニレンエーテルの製造方法である。

【0007】本発明の重合に用いられる重合反応溶剤は、キシレン及び/またはトルエンを50%以上、望ましくは70%以上含む溶剤である。

【0008】本発明でいうポリフェニレンエーテルは、一般式(1)の繰り返し単位で表される。

【化2】



(式中、R1は、第一級もしくは第二級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基、ハロゲン原子、ハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基もしくはハロ炭化水素オキシ基を表し、R2は、水素原子、第一級もしくは第二級アルキル基、ハロゲン原子、ハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基もしくはハロ炭化水素オキシ基を表す。)

【0009】代表的なものとしては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のホモポリマー、また2,6-ジメチルフェノールに共重合体成分として2,3,6-トリメチルフェノールおよびo-クレゾールの1種あるいは両方を組み合わせた

ポリフェニレンエーテル共重合体等が挙げられる。

【0010】本発明では、銅化合物及びアミン類の存在下、空気または希釈した酸素、あるいは純酸素を酸素元として溶液中で重合反応を行うことにより重合物を得ることができるが、反応停止前の重合物溶液を得るための方法は、連続反応、バッチ反応等公知のいずれの方法でもかまわない。

【0011】重合反応後の反応溶液は、エチレンジアミンあるいはその化合物のうち一種以上と、還元剤を含む水溶液(イ)と、重合反応溶液(ロ)をイ:ロ=0.1:1から5:1の比での接触混合により反応を停止する。

【0012】反応停止後、沈殿化処理を行うために、重合反応液を、含まれる重合物に対し2から35wt%に調整した後、溶剤に対し0.2~5倍のメタノールを添加して、重合物を析出させる。沈殿化は、攪拌に往復攪拌機を用いる以外は、連続沈殿化、バッチ沈殿化等公知の沈殿化方法であれば、いずれの方法でも用いることができる。

【0013】析出した重合物は、遠心濾過、連続濾過等公知の方法で濾過される。

【0014】濾液は、水と、水+濾液に対し0.1~0.18wt%の範囲で、アルカリ類を添加して混合する。ここで言うアルカリ類とは、アルカリ金属及びその化合物に代表される。添加量は、これより少ないと後工程の液液分離で分離不良を引き起こし、また、これより多いと、PHを上げ、回収蒸留する際に支障をきたす。

【0015】ここで濾過後の濾液を、重合反応に用いた芳香族有機溶剤とメタノール+水に分離するには、公知の液液分離法であればどの方法でもかまわないが、比重分離型の液液分離機を用いるのがもっとも望ましい。

【0016】液々分離により得られたメタノール-水から、回収蒸留によりメタノールを分離し、沈殿化工程に回収利用する。

【0017】固液分離によって得られたスラリーは、乾燥処理を行いポリフェニレンエーテル粉末を得る。乾燥方法は公知の方法であればとくに制約を受けないが、窒素気流下、攪拌式乾燥機を用いて連続的に乾燥することが望ましい。

【0018】

【実施例】以下に具体例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】ポリフェニレンエーテルの乾粉の140メッシュ以下の粒子の割合は、JIS規格(JIS Z 8801)に準じた。140メッシュの篩を用い、TNK篩振動機(タナカ化学機器社製)を用いて、10分間振動し篩をかけた後に、通過しない重量を測定した。液々分離後の分離液の状態は、目視で観察するとともに、各分離液についてガスクロマトグラフィーにより、芳香族有機溶剤分を分析して分離状況を確認した。

## 【0020】参考例1

(1) 臭化第二銅2kgをジブチルアミン35kg、トルエン800kg、に溶解させた。この触媒溶液に、2, 6-ジメチルフェノール200kgをトルエン500kgに溶かした溶液を加えた。これらの混合液を反応機内にて、空気を供給しつつ、40℃で重合を逐次粘度計で固有粘度を測定しながら、固有粘度が0.5になるまで反応をおこなった。

(2) 反応停止後、水と接触させて反応液から触媒を除去し、ポリフェニレンエーテル重合反応液を得た。

(3) このポリフェニレンエーテル反応液をメタノールに添加し往復攪拌機により攪拌しながら析出・沈殿化させた。その後、固液分離機にて液を分離し、ポリマー湿潤個体を得、これを窒素気流下で連続的に乾燥した。また得られた濾液100kgに対し20kgの水、及び水酸化ナトリウム102g（濾液+水に対し0.085wt%）を添加し、液々分離機により、トルエン分とメタノール-水に分離した。分離は良好であった。

(4) 得られたメタノール-水よりメタノールを蒸留回収して沈殿化用のメタノールとして、先の重合、沈殿化、濾過、濾液の分離、メタノール回収を繰り返す。

1) - 4) を5回繰り返し、5回目の際の分離状況及び得られた乾燥後のポリマー粉末について分析した。結果を表1に示す。

## 【0021】実施例1

(1) 臭化第二銅2kgをジブチルアミン35kg、トルエン800kg、に溶解させた。この触媒溶液に、2, 6-ジメチルフェノール200kgをトルエン500kgに溶かした溶液を加えた。これらの混合液を反応機内にて、空気を供給しつつ、40℃で重合を逐次粘度計で固有粘度を測定しながら、固有粘度が0.37になるまで反応をおこなった。

(2) 反応停止後、水と接触させて反応液から触媒を除去し、ポリフェニレンエーテル重合反応液を得た。

(3) このポリフェニレンエーテル反応液をメタノール

に添加し往復攪拌機により攪拌しながら析出・沈殿化させた。その後、固液分離機にて液を分離し、ポリマー湿潤個体を得、これを窒素気流下で連続的に乾燥した。また得られた濾液100kgに対し20kgの水、及び水酸化ナトリウム153g（濾液+水に対し0.130wt%）を添加し、液々分離機により、トルエン分とメタノール-水に分離した。分離は良好であった。

(4) 得られたメタノール-水よりメタノールを蒸留回収して沈殿化用のメタノールとして、先の重合、沈殿化、濾過、濾液の分離、メタノール回収を繰り返す。

1) - 4) を3回繰り返し、3回目の際の分離状況及び得られた乾燥後のポリマー粉末について分析した。結果を表1に示す。

## 【0022】実施例2

実施例1の方法で、到達固有粘度を0.35とし、

(3) で添加する水酸化ナトリウムを180gとして、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

## 【0023】実施例3

実施例1の方法で、到達固有粘度を0.30とし、

(3) で添加する水酸化ナトリウムを180gとして、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

## 【0024】実施例4

実施例1の方法で、到達固有粘度を0.27とし、

(3) で添加する水酸化ナトリウムを192gとして、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

## 【0025】比較例1

実施例1の方法で、到達固有粘度を0.35とし、

(3) で添加する水酸化ナトリウムを102gとして、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

## 【0026】比較例2

実施例1の方法で、到達固有粘度を0.27とし、

(3) で添加する水酸化ナトリウムを102gとして、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

## 【0027】

## 【表1】

	固有粘度	水+濾液に対するNaOHの添加量 wt%	液々分離機での分離状況		乾燥処理後微粉量 140メッシュ以下 wt%
				水-メタノール相有機溶剤濃度 wt%	
参考例1	0.50	0.085	良好	0.51	32.5
実施例1	0.37	0.130	良好	0.51	36.2
実施例2	0.35	0.150	良好	0.48	35.3
実施例3	0.30	0.150	良好	0.61	37.8
実施例4	0.27	0.160	良好	0.82	39.5
比較例1	0.35	0.085	白濁、不良	7.20	65.0
比較例2	0.27	0.085	分離できず	15.80	71.2

## 【0028】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、流動性に優れ、かつ微粉の少ない、他樹脂との混合にきわめて有効な固有粘度0.38以下のポリフェニレンエーテルを得

ることができ、ポリフェニレンエーテルの優れた機械特性、耐熱特性、電気特性を生かした組成物を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 西沢 千春

Fターム(参考) 4J005 AA26 BC00

三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三  
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内